Studien über
Biphenylensulfamin.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Christian Gross

aus Hof in Bayern.

ACAD.
LUGD. BAT
BIBL.

Tag der Promotion: 13. August 1910.

275

Referenten:

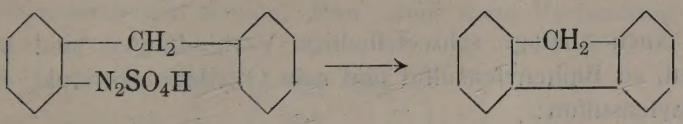
Prof. Dr. **Gabriel.**

Prof. Dr. **Nernst.**

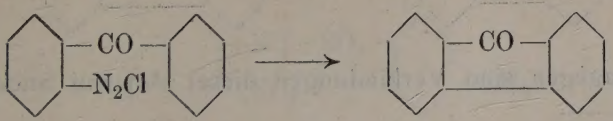
Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Einleitung.

Verkettet man im Biphenyl die beiden zur Biphenylbindung orthoständigen Kohlenstoffatome durch ein oder mehrere Atome, bezw. Atomgruppen, so erhält man eine Reihe wissenschaftlich wie technisch wichtiger Verbindungen. Es sei hier zunächst nur erinnert an Fluoren und Phenanthren, die man zuerst im Steinkohlenteer aufgefunden hat, wo ihre Anwesenheit auf pyrogene Reaktionen bei der trockenen Destillation der Steinkohle zurückzuführen ist. Künstlich hat man sie nach verschiedenen Methoden erhalten. Eine von diesen, nach welcher die genannten Verbindungen sämtlich erhalten werden können, beruht auf der Zersetzung von diazotierten Orthoaminoverbindungen. So haben O. Fischer und Schmidt[1] beim Verkochen von o-Diphenylmethandiazoniumsulfat mit Wasser die Bildung von Fluoren beobachtet,

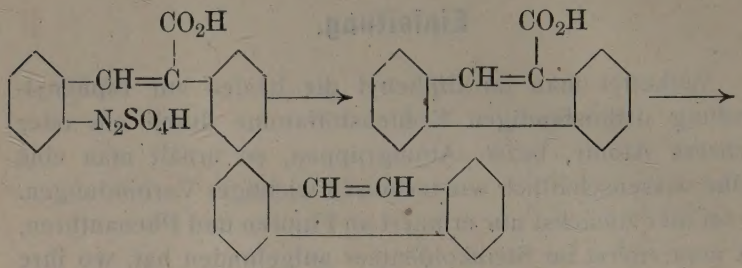


während unabhängig davon Graebe und Ullmann[2] nach derselben Methode Fluorenon aus o-Aminobenzophenon

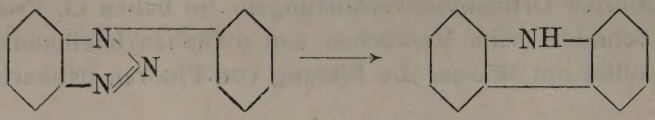


1. B. 27, 2787
2. Ann. 290, 826.

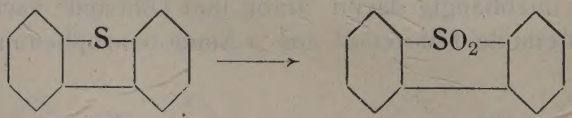
dargestellt haben. Das Phenanthren endlich erhielt Pschorr[3] durch Zersetzung der Diazoverbindung von o-Aminophenylzimmtsäure mittels Kupferpaste und Abspaltung von Kohlendioxyd aus der zunächst gewonnenen Phenanthrencarbonsäure:



Außer diesen carbocyklischen Verbindungen kennt man aber auch heterocyklische. Dahin gehört z. B. das Biphenylenimid, das Ullmann[4] durch Destillieren von Phenylaziminolbenzol darstellen konnte:



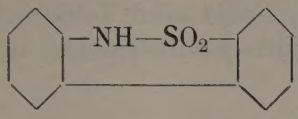
Auch analoge schwefelhaltige Verbindungen sind bekannt, so Biphenylensulfid und sein Oxydationsprodukt, Biphenylensulfon:



Dagegen sind Verbindungen dieser Art mit Stickstoff

3. B. 29, 499.
4. Ann. 291, 16.

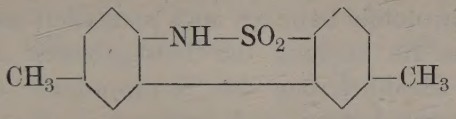
und Sulfongruppe, also Körper vom Typus des Biphenylensulfamins, bis jetzt noch nicht beschrieben.



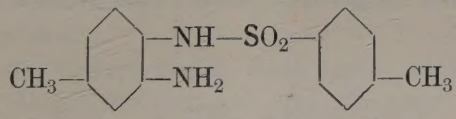
Daher hat mich Herr Prof. F. Ullmann veranlaßt, Versuche zur Darstellung derartiger Verbindungen vorzunehmen.

Als geeignetste Methode dazu erschien die auf Zersetzung der Diazoverbindungen von orthoamidierten Phenylsulfaniliden beruhende Reaktion, auf die oben schon mehrfach hingewiesen wurde.

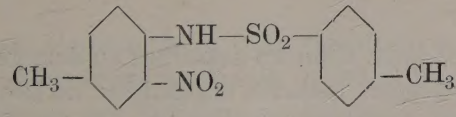
Zunächst wurde in Aussicht genommen, als Verbindung des bezeichneten Typus das Bitoluylensulfamin



darzustellen. Als Ausgangsmaterial sollte das 4'-Toluolsulfo-3,4-toluylendiamin dienen. Man erhält diese Verbindung

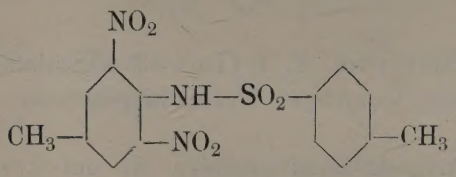


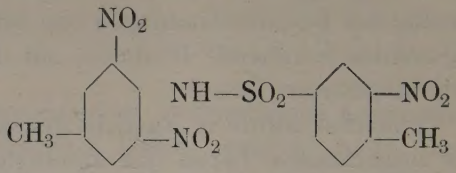
durch Reduktion des Toluolsulfo-3-nitro-4-toluids,



das sich bei der Einwirkung von annähernd der theoretischen Menge verdünnter Salpetersäure auf Toluolsulfotoluid bildet.

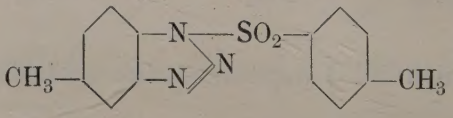
Bei dieser Gelegenheit habe ich das Verhalten des p-Toluolsulfotoluids gegen Salpetersäure auch noch unter anderen Bedingungen studiert und dabei außer dem angeführten Mononitroprodukt auch Toluolsulfo-3,5-dinitrotoluid und 2'-Nitrotoluolsulfo-3,5-dinitrotoluid erhalten.





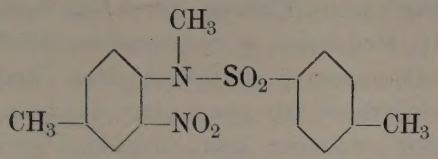
Das Dinitrotoluid habe ich auch methyliert und bei allen Verbindungen die Stellung der Nitrogruppen durch Verseifung und Identifizierung der Spaltprodukte mit bereits bekannten Verbindungen nachgewiesen.

Für meine Zwecke brauchte ich, wie schon angedeutet, nur das Mononitroderivat, dessen Reduktionsprodukt bei der Einwirkung salpetriger Säure Toluolsulfo-3-az-4-iminotoluol lieferte.

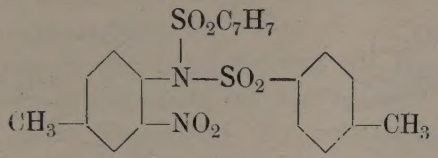


Versuche, durch Erhitzen desselben zu dem gewünschten Sulfamin zu gelangen, verliefen ergebnislos, da infolge völliger Zersetzung des Ausgangsmaterials nur harzige Produkte erhalten wurden. Um nun Azimidbildung zu verhindern, wurde der Imidwasserstoff ersetzt, und zwar benutzte ich die folgenden Verbindungen:

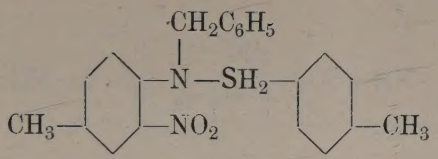
1. Toluolsulfo-3-nitro-4-methyltoluid.



2. Ditoluolsulfo-3-nitro-4-toluid.



3. Benzyltoluolsulfo-3-nitro-4-toluid.



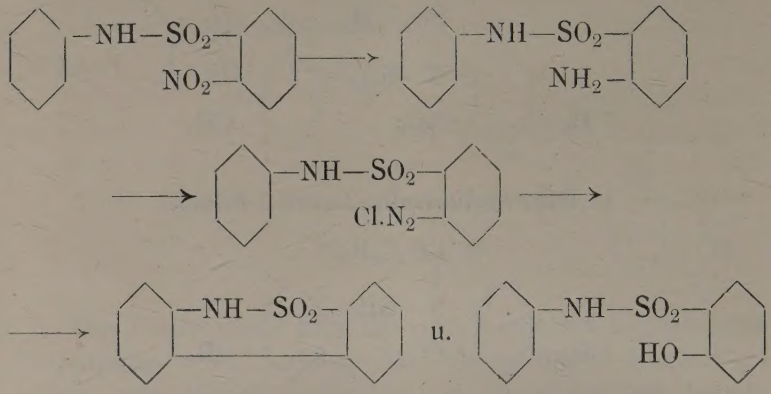
Die Reduktionsprodukte dieser Körper ließen sich glatt diazotieren, doch gelang es nicht, die bei der Zersetzung der Diazoverbindungen vor sich gehenden Reaktionen aufzuklären. Die erhaltenen Produkte waren alle mehr oder weniger verharzt.

Aus dem Verlauf dieser Reaktionen scheint hervorzugehen, daß diazotierte Orthodiamine der oben bezeichneten Art nicht die Neigung besitzen, durch Austritt des Diazoniumrestes Verbindungen vom Typus des Biphenylensulfamins zu bilden.

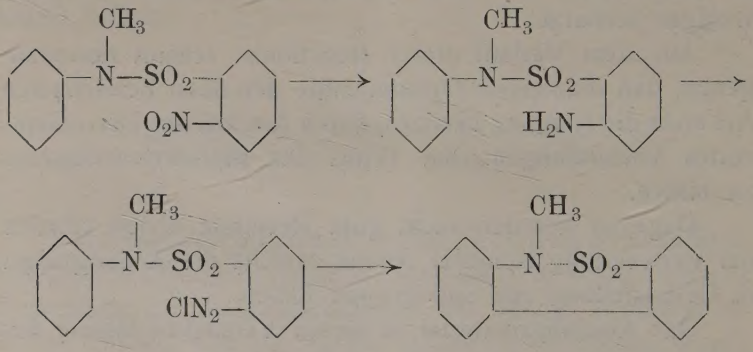
Dagegen konnten recht gute Resultate erzielt werden bei Verwendung isomerer Amine, welche die Aminogruppe in Orthostellung zur Sulfogruppe haben.

Das Ausgangsmaterial zu diesen Versuchen bildete das o-Nitrobenzolsulfochlorid, dessen Darstellung in experimen-

tellen Teil dieser Arbeit eingehend beschrieben ist. Es reagiert mit Anilin unter Bildung von o-Nitrobenzolsulfanilid, welches bei der Reduktion in o-Aminobenzolsulfanilid übergeht. Beim Diazotieren desselben und Verkochen der Diazoflüssigkeit erhielt ich ganz glatt das gewünschte Biphenylensulfamin; daneben hatte sich eine geringe Menge o-Oxybenzolsulfanilid gebildet.

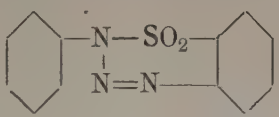


Ebenso konnte ohne Schwierigkeit das entsprechende Biphenylensulfomethylamin gewonnen werden, aus dem folgende Verbindungen erhalten wurden:



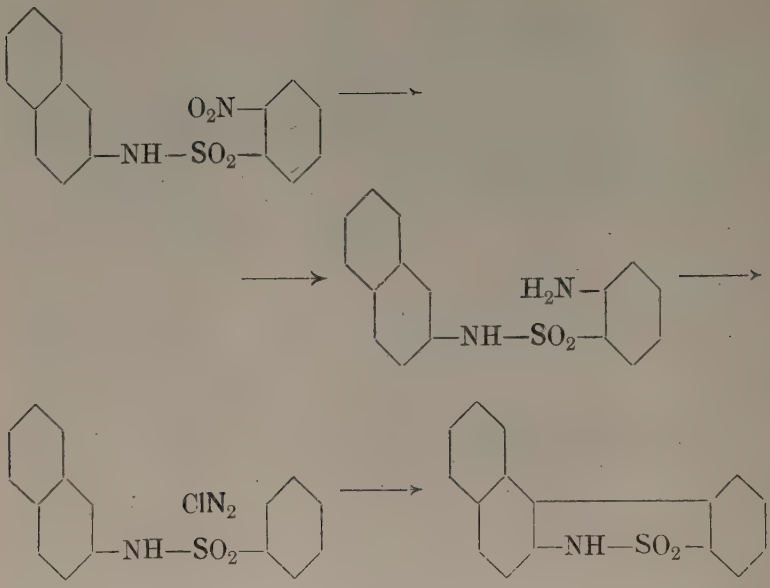
Die Biphenylensulfamine sind farblose, gut kristallisierende Verbindungen, die nur spurenweise in Wasser, in den bekannteren organischen Lösungsmitteln aber leicht löslich sind, desgleichen in Alkalien. Im Gegensatz zu ihrem Ausgangsmaterial können sie durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130—140° nicht verseift werden; dagegen erfolgt die Verseifung glatt durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad, wobei sich leichtlösliche o-Aminobiphenylsulfosäuren bilden.

Interessant ist die Tatsache, daß die Diazoverbindung des o-Aminobenzolsulfanilids bei Abwesenheit von Mineralsäuren mit dem Wasserstoff der Sulfaminogruppe unter Bildung eines aziminoähnlichen Körpers reagiert; es bildet sich das N-Phenyl-1-benzsulfontriazin.

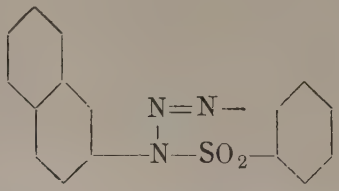


Es ist eine farblose Substanz, die sich beim Erhitzen auf 111° explosionsartig zersetzt. Bei Behandlung mit Mineralsäuren wird die Diazoverbindung zurückgebildet. Ebenso wird die Verbindung von Natronlauge zerlegt, wobei sich unter Stickstoffentwicklung Biphenylensulfamin bildet, ein Prozeß, der durch Zugabe von Kupferpaste beschleunigt wird.

Daß die Entstehung von Biphenylenderivaten aus den oben näher gekennzeichneten Aminen eine allgemeine Reaktion darstellt, erwies sich an der glatten Bildung auch des β-Naphtylenphenylensulfamins. Das zunächst aus β-Naphtylamin und o-Nitrobenzolsulfochlorid erhaltene Nitrobenzolsulfonaphtalid wurde zum Aminobenzolsulfonaphtalid reduziert, welches beim Diazotieren Naphtylenphenylensulfamin ergab.



Auch das N-β-Naphtyl-l-benzsulfontriazin



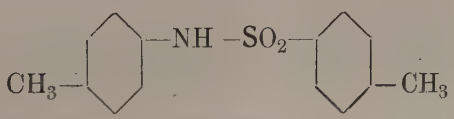
konnte bei Gegenwart von Essigsäure aus der Diazolösung des Aminobenzolsulfonaphtalids isoliert werden.

Experimenteller Teil.

I. TEIL.

Wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, habe ich eine große Anzahl von Versuchen angestellt, um, vom p-Toluolsulfotoluid ausgehend, Verbindungen vom Typus des Biphenylensulfamins darzustellen. Obwohl diese Ziel nicht erreicht werden konnte, so gelang es mir doch bei dieser Gelegenheit eine größere Reihe neuer Verbindungen darzustellen und bei einigen bereits bekannten die bisherigen Arbeitsmethoden erheblich zu verbessern. Außerdem habe ich in einigen Fällen Resultate erzielt, welche mit den Literaturangaben nicht übereinstimmen. Daher sollen die gemachten Beobachtungen hier kurz mitgeteilt werden.

p-Toluolsulfo-p-toluid



wurde zuerst von Wolkow[5] durch Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid und p-Toluidin, später von Reverdin und Crépieux[6] aus den gleichen Verbindungen unter Verwendung von Pyridin als Kondensationsmittel dargestellt. Recht gute Resultate ergaben die beiden folgenden Methoden.

---

5. Z. 1870. 324.
6. B. 35, 1441.

a) 19 g p-Toluolsulfochlorid wurden in einem Rundkolben mit 10,7 g (1 Mol) p-Toluidin innig gemischt und darauf im Verlauf einiger Minuten mit einer Lösung von 11,2 g (2 Mol) Kalihydrat in 100 ccm Wasser versetzt. Die entstandene Lösung wurde noch einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten von einer Spur ungelöster Substanz abfiltriert und angesäuert. Das zunächst sich ausscheidende, rosa gefärbte Oel erstarrte in kurzer Zeit zu einer weißen kristallinischen Masse, die mit einem Pistill zerrieben, mit Wasser angerührt, abfiltriert und getrocknet wurde. Das Produkt war sehr rein und schmolz bei 117°. Erhalten wurden 23 g, das sind 88,1 % der Theorie.

b) Etwas höher noch war die Ausbeute bei Verwendung von Diäthylanilin, das vor dem von Reverdin benutzten Pyridin den Vorzug der Billigkeit und leichten Wiedergewinnbarkeit besitzt.

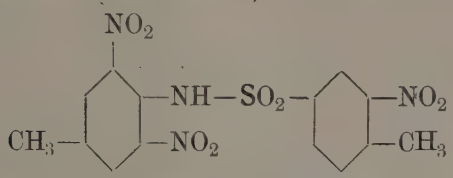
Es wurden in 18,6 g ($1^1/_4$ Mol) Diäthylanilin 10,7 g (1 Mol) p-Toluidin gelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur wurden alsdann 19 g (1 Mol) p-Toluolsulfochlorid unter Umschütteln in kleinen Anteilen eingetragen. Die Lösung des Chlorids erfolgte unter starker Wärmeentwicklung augenblicklich. Als nach beendigter Zugabe die Temperatur zu sinken begann, wurde noch ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine mit Wasser und Salzsäure versetzte Probe des Reaktionsgemisches den Geruch nach Toluolsulfochlorid nicht mehr aufwies. Nun wurde die Hauptmenge ebenso behandelt. Das auf diese Weise gewonnene Produkt schmolz bei 117°, wie das nach der oben beschriebenen Methode erhaltene. Die Ausbeute betrug 25,6 g oder 98 % der Theorie.

Beim Versetzen der Mutterlauge mit überschüssiger Natronlauge und Durchleiten von Wasserdampf wurden 94—95 % des angewandten Diäthylanilins wiedergewonnen.

Bei der Behandlung des Toluolsulfotoluids mit Salpetersäure entstanden je nach den Versuchsbedingungen drei

verschiedene Nitroderivate, die im folgenden beschrieben werden.

2'-Nitro-4'-toluolsulfo-3,5-dinitro-4-toluid.



Es wurden 2,6 g Toluolsulfotoluid bei 0—5° allmählich zu 7 ccm (der vierfachen Gewichtsmenge) rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1,518) zugesetzt. Nach einer halben Stunde wurde die klare, braune Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich ein hellbrauner Niederschlag ausschied, der sich beim Trocknen dunkler färbte. Der Schmelzpunkt des Produktes lag zwischen 135° und 150°, stieg jedoch durch Auskochen mit Aceton auf 165—171°. Auch die Farbe wurde durch diese Behandlung erheblich heller.

Setzte man nach beendigter Nitrierung 3—4 ccm konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise unter Kühlung zu, so zeigte das so gewonnene Rohprodukt sofort einen Schmelzpunkt von 155—162°, der durch Auskochen mit 10 ccm Aceton auf 176—180° stieg. Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton wurden farblose, schön ausgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 183—184° erhalten. Die Ausbeute belief sich auf 3,7 g oder 94% der Theorie.

Die Verbindung löst sich spurenweise in siedendem Wasser, ebenso in heißem Ligroin, schwer in Alkohol und Aether, leicht in Amylalkohol, sehr leicht in Aceton. Auch mit kaustischen und kohlensauren Alkalien tritt Lösung ein unter Bildung der wasserlöslichen, intensiv gelb gefärbten Salze.

Durch die Analyse wurde das Vorhandensein von drei Nitrogruppen ermittelt. Es ergaben

0,1033 g Subst.: 12,3 ccm N (14,4°, 752 mm).

Für $C_{14}H_{12}N_4O_8S$ (396):
Ber.: N 14,14.
Gef.: N 14,01.

Die Stellung von zwei Nitrogruppen konnte durch das bei der Spaltung des Trinitrotoluids erhaltene

3,5-Dinitro-4-toluidin

nachgewiesen werden. Es wurden 2 g Substanz mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die rötlichbraune, klare Lösung wurde dann mit 50 ccm Wasser verdünnt und der dabei ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Der Schmelzpunkt lag bei 168—169°. Die Ausbeute betrug 0,95 g oder 95% der Theorie. Beim Umkristallisieren aus Alkohol und Aceton wurden sehr schöne orangerote Nädelchen vom Schmelzpunkt 171° erhalten. Das Produkt erwies sich als identisch mit dem 3,5-Dinitrotoluidin[7].

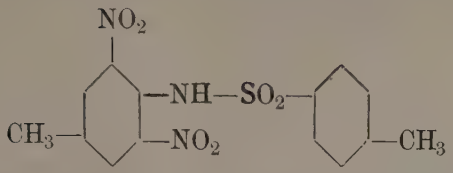
Analyse:
0,0704 g Subst.: 12,5 ccm N (14,8°, 767 mm).
Für $C_7H_7N_3O_4$ (197):
Ber.: N 21,32.
Gef.: N 21,26.

Die dritte der eingetretenen Nitrogruppen befindet sich im Toluolsulfrest und hier höchstwahrscheinlich in Metastellung zur Sulfogruppe.

Wurde das Toluolsulfotoluid an Stelle rauchender Salpetersäure mit solcher vom spez. Gew. 1,18 behandelt, so traten nur zwei Nitrogruppen in das Molekül ein und es bildete sich, wie aus den Spaltprodukten hervorging,

7. Ann. 158, 341. Ann. 208, 312.

Toluolsulfo-3,5-dinitrotoluid.



13 g Toluolsulfotoluid wurden in einem Kolben mit der achtfachen Gewichtsmenge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,18 übergossen und mit kleiner Flamme unter Rückfluß und beständigem Rühren erhitzt. Nach 10—15 Minuten begann sich das weiße Ausgangsmaterial gelb zu färben, nach einer weiteren Viertelstunde schmolz das feste Produkt zu einem braunen Oel zusammen, das nach abermals 15 Minuten wieder zu erstarren begann. Es wurde noch eine halbe Stunde gerührt und nach dem Erkalten das schwach gelbe Reaktionsprodukt abgesaugt. Ausbeute 15,3—15,7 g oder 90—92,3 % der Theorie. Es schmilzt zwischen 200 und 206°, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol löst es sich sehr leicht, ziemlich leicht auch in Amylalkohol und heißem Benzol, schwer in Aethylalkohol und Aether, spurenweise in Ligroin und siedendem Wasser.

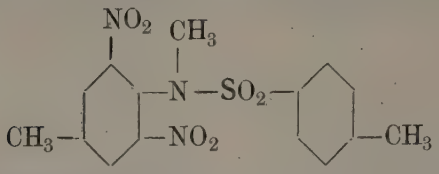
Die Analyse ergab die Anwesenheit zweier Nitrogruppen.

0,0781 g Subst.: 8 ccm N (14,5°, 750 mm).
Für $C_{14}H_{13}N_3O_6S$ (351):
Ber.: N 11,97.
Gef.: N 12,16.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entstand das bereits oben beschriebene 3,5-Dinitro-4-toluidin mit 98 % Ausbeute, woraus die Stellung der Nitrogruppen hervorging.

Die Behandlung des Toluolsulfo-3,5-dinitro-4-toluids mit Dimethylsulfat lieferte das

Toluolsulfo-3,5-dinitro-4-methyltoluid.



7 g Toluolsulfodinitrotoluid wurden in einem Kolben, der mit kapillar ausgezogenem, kurzem Steigrohr versehen war, mit 12 g ($1^1/_2$ Mol) 10 %iger Natronlauge gelöst. Zu dem gebildeten Natronsalz wurden in drei Anteilen 3,2 g ($1^1/_4$ Mol) Dimethylsulfat unter Schütteln zugegeben. Die ölige Masse erwärmte sich ziemlich stark und nach kurzer Zeit schied sich aus ihr ein schwach gelb gefärbtes, kristallinisches Produkt aus. Sobald die Wärmeentwicklung nachließ, wurde unter wiederholtem Umschütteln noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert. Die Ausbeute betrug 7,1 g oder 97,3 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt des schwach gelben Rohproduktes lag zwischen 192 und 195°. Aus Alkohol und Aceton umkristallisiert, schmolz die Verbindung bei 198—199°. Sie ist unlöslich in Aether und Benzol, leichter löslich in Toluol, ziemlich leicht in Amylalkohol, sehr leicht in Aceton.

Analyse:

0,1020 g Subst.: 9,7 ccm N (14,6°, 766 mm).

Für $C_{15}H_{15}N_3O_6S$ (365):

Ber.: N 11,51.

Gef.: N 11,38.

Bei der Aufspaltung des Toluolsulfodinitromethyltoluids in der oben beschriebenen Weise wurde mit 97 % Ausbeute das bei 129° schmelzende 3,5-Dinitro-4-methyltoluidin erhalten[8].

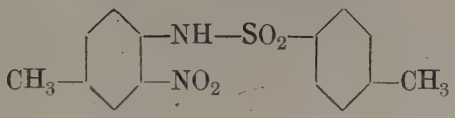
8. B. 18, 487.

Analyse:
0,1283 g Subst.: 0,2137 g CO_2; 0,0534 g H_2O.

Für $C_8H_9N_3O_4$ (211):
Ber.: C 45,50; H 4,27.
Gef.: C 45,43; H 4,65.

Wirkte auf Toluolsulfotoluid nur etwas mehr als die theoretische Menge ($1^1/_2$ Mol) verdünnte Salpetersäure ein, so entstand

Toluolsulfo-3-nitro-4-toluid.



26,1 g Toluolsulfotoluid wurden in einem mit Rührer, Thermometer und Steigrohr versehenen Rundkolben mit 53 ccm ($1^1/_2$ Mol), 18 %iger Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbad während dreiviertel Stunden auf 60—70° unter Rühren erwärmt. Die anfangs farblose Substanz färbte sich langsam gelb. Dann wurde die Temperatur allmählich auf 90—95° gesteigert. Bei vorsichtiger Temperatursteigerung und kräftigem Rühren wurde ein Zusammensintern oder gar völliges Zusammenschmelzen des Reaktionsproduktes vermieden. Nach einer Gesamtdauer von zwei Stunden wurde es abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 70—80° getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 g, das sind 98 % der Theorie. Das Produkt schmolz von 96—100° und nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 101°.

Analyse:
0,1710 g Subst.: 13 ccm N (19°, 772 mm).
Für $C_{14}H_{14}N_2O_4S$ (306):
Ber.: N 9,15.
Gef.: N 9,07.

Bei der Verseifung des Produktes mit konzentrierter Schwefelsäure wurde 3-Nitro-4-toluidin erhalten, wie aus Schmelzpunkt (114°) und Analyse hervorging[9].

0,1713 g Subst.: 0,3456 g CO_2; 0,0816 g H_2O.
0,1137 g Subst.: 17,6 ccm N (19°, 779 mm).

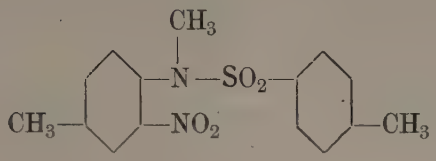
Für $C_7H_8N_2O_2$ (152):
Ber.: C 55,26; H 5,26; N 18,42.
Gef.: C 55,02; H 5,33; N 18,36.

Wenn Reverdin und Crépieux[10] angeben, aus p-Toluolsulfo-p-toliud bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,518) und Eisessig in der Kälte ein bei 146° schmelzendes 4-Toluolsulfo-3-nitro-4-toluid erhalten zu haben, ohne freilich Analysenzahlen beizubringen, so dürfte dieser Schmelzpunkt wohl auf einem Irrtum beruhen.

Das Toluolsulfonitrotoluid ist in den bekannten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, etwas auch in siedendem Wasser, und kristallisiert daraus in zitronengelb gefärbten Prismen. Die Farbe scheint eine Eigenschaft des Körpers zu sein, denn selbst längeres Kochen mit Tierkohle in Benzol vermochte sie nicht zu beseitigen. Die Verbindung löst sich auch in verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien je nach der Konzentration mit gelber bis orangeroter Farbe, ja selbst in Ammoniak im Gegensatz zum Toluolsulfotoluid. Aus konzentrierten Laugen scheiden sich die entsprechenden Salze als rotes Oel aus, das zu roten Kristallen erstarrt.

9. Ann. 155, 23. B. 26, 579.
10. B. 35, 1439.

Toluolsulfo-3-nitro-4-methyltoluid.



Eine Lösung von 1,2 g ($1^1/_4$ Mol) Aetznatron in 10 ccm Wasser wurde mit 6,1 g Toluolsulfonitrotoluid versetzt. Zu der roten, teilweise öligen Flüssigkeit wurden 3,2 g ($1^1/_4$ Mol) Dimethylsulfat zugegeben, wobei in gleicher Weise gearbeitet wurde, wie es eingehend bei der Darstellung des Toluolsulfodinitromethyltoluids beschrieben ist. Die Ausbeute an Toluolsulfonitromethyltoluid (Schmelzpunkt 122—124°) betrug 5,7 g oder 89,1 % der Theorie. Unter Berücksichtigung des aus der Mutterlauge durch Ansäuern wiedergewonnenen Ausgangsmaterials (0,5 g) berechnete sich die Ausbeute auf 98 % der Theorie.

Das Toluolsulfonitromethyltoluid kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 124° und löst sich leicht in Aceton, Benzol und Alkohol, etwas schwerer in Aether, fast gar nicht in Ligroin, ebensowenig in Wasser. In Alkalien ist es natürlich auch unlöslich.

Analyse:
0,2086 g Subst.: 15,5 ccm N (17°, 764 mm).

Für $C_{15}H_{16}N_2O_4S$ (320):
Ber.: N 8,75.
Gef.: N 8,69.

Beim Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure entstand 3-Nitro-4-methyltoluidin mit 97 % Ausbeute (3,2 g aus 1,6 g). Die aus Alkohol kristallisierten roten Nädelchen schmolzen bei 84—85°[11].

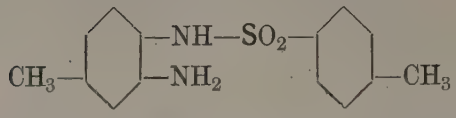
---

11. B. 18, 1487.

Analyse:
0,1775 g Subst.: 0,3748 g CO_2; 0,0978 g H_2O.

Für $C_8H_{10}N_2O_2$ (166):
Ber.: C 57,83; H 6,02.
Gef.: C 57,59; H 6,16.

Toluolsulfotoluylen-3,4-diamin.



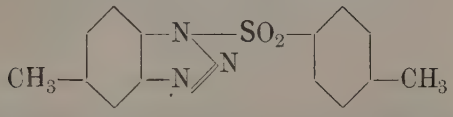
30 g Zinnchlorür wurden mit 60 ccm Alkohol in einem Kolben gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur abwechselnd mit 12,2 g Toluolsulfonitrotoluid und 30 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in kleinen Anteilen versetzt, wobei immer vor Zugabe neuen Nitrokörpers gewartet wurde, bis alles in Lösung gegangen war. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark und wurde nach etwa 10 Minuten noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit rauchender Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten wurde das in farblosen Nadeln erhaltene salzsaure Toluolsulfotoluylendiamin durch ein Leinwandfilter abfiltriert, mit Salzsäure gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 10,4 g, d. s. 94,5 % der Theorie. Durch Lösen in wenig siedendem Wasser und Versetzen mit rauchender Salzsäure kristallisierte das salzsaure Toluolsulfotoluylendiamin in seidenglänzenden farblosen, mitunter schwach rosa gefärbten Nädelchen, die sich von 170° an zersetzten.

Analyse:
0,3172 g Subst.: 0,1495 g AgCl.
Für $C_{14}H_{16}N_2O_2S.HCl$ (312,5):
Ber.: Cl 11,36.
Gef.: Cl 11,67.

Die freie Base erhält man durch Auflösen des salzsauren Salzes in verdünnter Natronlauge und Eingießen der klaren, farblosen Lösung in sehr verdünnte Essigsäure. Die dabei ausgefällten, schwach grau gefärbten, verfilzten Nädelchen werden abgesaugt und getrocknet. Aus Benzol und Ligroin umkristallisiert, schmelzen sie bei 140°. Die Base ist etwas löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

Beim Diazotieren des Toluolsulfotoluylendiamins entstand

Toluolsulfo-3-az-4-iminotoluol.



6,2 g salzsaures Salz wurden durch Erwärmen in wenig Eisessig gelöst, darauf mit 9 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) und 50 ccm Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen auf etwa 15°, wobei schwache Trübung eintrat, wurde eine Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zugegeben. Sofort begann die Ausscheidung des Reaktionsproduktes. Nach beendigter Zugabe der Nitritlösung zeigte Jodkaliumstärkepapier Bläuung. Gewonnen wurden 5,1 g Azimid gegenüber 5,7 g der Theorie oder 89,5%. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag zwischen 154 und 159°. Aus Alkohol umkristallisiert schmolz die Verbindung bei 159° und bildete farblose Nädelchen. In Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Benzol.

Analyse:

0,1558 g Subst.: 19,3 ccm N (18,3°, 761 mm).

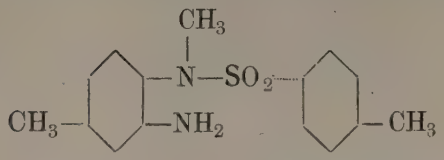
Für $C_{14}H_{13}N_3O_2S$ (297):

Ber.: N 14,63.

Gef.: N 14,54.

Durch Erhitzen der trockenen Substanz versuchte ich Stickstoff abzuspalten, um die Biphenylenverbindung daraus zu gewinnen, erhielt jedoch nur harzige Produkte.

Toluolsulfo-3-amino-4-methyltoluid.



Die Reduktion des Toluolsulfonitromethyltoluids wurde ebenso ausgeführt, wie die der nichtmethylierten Verbindung und zwar wurden 37,5 g Zinnchlorür in 70 ccm Alkohol gelöst, darauf mit 16 g Nitrokörper und 37,5 ccm rauchender Salzsäure behandelt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde die Reaktionsmasse in verdünnte überschüssige Natronlauge in kleinen Anteilen unter kräftigem Schütteln eingetragen. Dabei schied sich das freie Amin in Form weißer verfilzter Nädelchen mit 98,6 % Ausbeute (14,3 g) aus. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin schmolz es bei 133°. Es ist nahezu unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

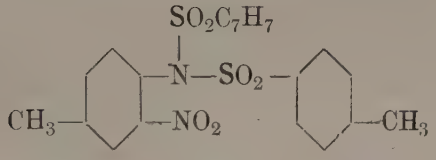
Analyse:
0,1569 g Subst.: 13,3 ccm N (18°, 746 mm).
Für $C_{15}H_{18}N_2O_2S$ (290):
Ber.: N 9,66.
Gef.: N 9,76.

Ich habe zahlreiche Versuche angestellt, um durch Diazotierung des vorstehenden Amins und darauffolgende Verkochung der Diazoverbindung das gesuchte Biphenylenderivat zu erhalten. Jedoch entstanden dabei nur harzige Zersetzungsprodukte. Beim Eintragen von Kupferpaste in die wässerige Diazoniumlösung erfolgte äußerst langsam

Stickstoffentwicklung, und das mit vieler Mühe isolierte Reaktionsprodukt schmolz unscharf von 126° an unter starker Zersetzung. Wie aus der nachstehenden Analyse hervorgeht, ist das Produkt nicht die gewünschte Biphenylenverbindung.

Analyse:
0,1803 g Subst.: 12,5 ccm N (18,3°, 759 mm).
Für $C_{15}H_{15}NO_2S$ (273):
Ber.: N 5,13.
Gef.: N 8,11.

4,4'-Ditoluolsulfo-3-nitro-4-toluid.

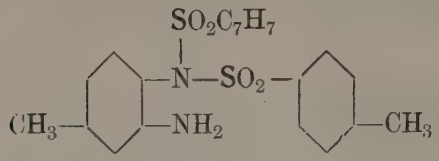


Für die Gewinnung dieser Verbindung wurde nachstehende Methode am zweckmäßigsten gefunden.

Zu der klaren Lösung von 6,1 g Toluolsulfonitrotoluid in 5,4 g (3 Mol) Pyridin wurden 7,6 g (2 Mol) Toluolsulfochlorid gegeben. Dieses löste sich augenblicklich unter Wärmeentwicklung und Braunfärbung auf. Nach 5—6-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad, wobei Ausscheidung von Kristallen erfolgte, wurde mit 70 ccm Alkohol versetzt und zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Toluolsulfochlorids aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen. Das so gewonnene schwach grau gefärbte, kristallinische Rohprodukt (8 g oder 88% der Theorie) schmolz von 223—225°. Durch Umlösen in Amylalkohol wurden farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 228° erhalten. Sie sind in Wasser unlöslich, ebenso in Ligroin, sehr schwer löslich in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Amylalkohol, noch leichter in Aceton.

Analyse:
0,1613 g Subst.: 8,1 ccm N (21°, 760 mm).
Für $C_{21}H_{20}N_2O_6S_2$ (460):
Ber.: N 6,09.
Gef.: N 5,85.

4,4'-Ditoluolsulfo-3,4-toluylendiamin.



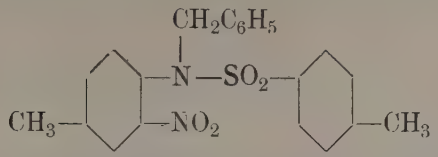
Wegen der geringen Löslichkeit des Ausgangsmaterials zu dieser Verbindung in Alkohol erwies sich bei der Reduktion die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel recht zweckmäßig.

Es wurden 4,6 g Ditoluolsulfonitrotoluid mit 7,5 g Zinnchlorür zusammen in 75 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst und mit 7,5 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt. Nach dreiviertelstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad war die Reaktion beendigt. Die klare, schwach gefärbte Lösung wurde langsam unter Schütteln in 1 Liter Wasser gegossen, wobei sich 4,1 g (oder 95,4 % der Theorie) Ditoluolsulfotoluylendiamin als schneeweißer Niederschlag vom Schmelzpunkt 187—189° ausschieden. Nach dem Umlösen aus Amylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 192°. Die Verbindung löst sich nicht in Wasser und Ligroin, sehr schwer in Aether und Alkohol, leicht in Amylalkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton.

Analyse:
0,1546 g Subst.: 9 ccm N (22°, 760,5 mm).
Für $C_{21}H_{22}N_2O_4S_2$ (430):
Ber.: N 6,51.
Gef.: N 6,77.

Bei der Diazotierung dieses Amins mit Natriumnitrit und Verkochen der wässerigen Diazoniumlösung konnte ein analysierbares Produkt nicht gefaßt werden. Ebensowenig gelang dies, als ich versuchte, das mit Amylnitrit dargestellte und mit Aether ausgefällte reine Diazoniumsalz durch Erhitzen in wässriger Lösung zu zersetzen.

Benzyl-4-toluolsulfo-3-nitro-4-toluid.



3,6 g Toluolsulfonitrotoluid wurden mit 1,6 g ($1^1/_4$ Mol) Benzylchlorid in einer Lösung von 0,7 g ($1^1/_4$ Mol) Aetzkali in 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Zunächst trat unter Rotfärbung klare Lösung ein, dann begann die Ausscheidung des Reaktionsproduktes in farblosen oder schwach grau gefärbten Kristallen. Nach $1^1/_2$—2 Stunden wurde mit 20 ccm Alkohol versetzt, nach dem Erkalten abfiltriert und das sehr reine Produkt (3,75 g oder 94,7 % der Theorie) mit etwas Alkohol nachgewaschen. Es schmolz von 152—154° und nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol bei 154°. In Wasser und Ligroin ist es unlöslich, sehr schwer in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Amylalkohol, sehr leicht in Aceton.

Analyse:
0,0978 g Subst.: 5,7 ccm N (18,9°, 762 mm).
Für $C_{21}H_{20}N_2O_4S$ (396):
Ber.: N 7,07.
Gef.: N 6,83.

Bei der Reduktion dieser Verbindung erhielt ich das Benzyltoluolsulfo-3,4-toluylendiamin vom Schmelzpunkt 120°,

das diazotiert wurde, aber gleichwohl nicht in das gewünschte Biphenylderivat übergeführt werden konnte.

II. TEIL.

Im folgenden werden die Versuche beschrieben, welche zur Darstellung von Verbindungen unternommen wurden, die mit den bisher diazotierten Aminen isomer sind, indem sie die Aminogruppe in Orthostellung zur Sulfogruppe haben. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, führte dieser Weg zu den gewünschten Biphenylderivaten.

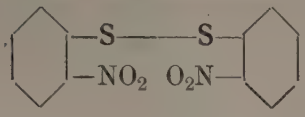
Das Ausgangsmaterial für diese Versuche bildete die zuerst von Limpricht[12] beschriebene o-Nitrobenzolsulfosäure. Zu ihrer Gewinnung verwendet man zweckmäßig das technisch sehr leicht zugängliche o-Nitrochlorbenzol, das durch Behandlung mit Natriumdisulfid in o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid umgewandelt wird. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert dieses die gesuchte o-Nitrobenzolsulfosäure.

Für die Darstellung von o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid haben Blanksma[13] und Wohlfahrt[14] Methoden beschrieben. Da ich jedoch die von dem zuletzt genannten Autor angegebenen Ausbeutezahlen nicht erreichen konnte, so sei die Vorschrift angeführt, welche mir eine Ausbeute von über 77 % der Theorie lieferte.

---

12. Ann. 177, 60.
13. C. 1902 (1) 417. Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 399.
14. J. pr. Ch. 66, 551.

o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid.



36 g technisches Natriumsulfid wurden auf dem Wasserbad im Kristallwasser geschmolzen, die Schmelze mit 4,8 g feingepulvertem Schwefel versetzt und bis zum Verschwinden des Schwefels gerührt. Die entstandene rotbraune Flüssigkeit wurde in ein Gemisch von 100 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser gegossen. Nach dem Abfiltrieren zur Entfernung geringer Mengen von Verunreinigungen ließ man das Gemisch im Verlauf von $1^1/_2$ Stunden aus einem Tropftrichter zu einer siedenden Lösung von 32 g o-Nitrochlorbenzol in 50 ccm Alkohol zutropfen. An der augenblicklich erfolgenden Ausscheidung von Kochsalz konnte der Eintritt der Reaktion erkannt werden. Nach beendigter Zugabe der Natriumdisulfidlösung wurde noch eine halbe Stunde erhitzt und nach dem Erkalten abgesaugt. Zur Entfernung des Chlornatriums aus dem Reaktionsprodukt wurde bis zum Aufhören der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen. Dann wurde der Rückstand mit 60 ccm Alkohol aufgekocht und nach dem Erkalten abfiltriert. Auf diese Weise wurden 24,2 g (oder 77,3 % der Theorie) Dinitrodiphenyldisulfid gewonnen. Der Schmelzpunkt lag bei 192—195°.

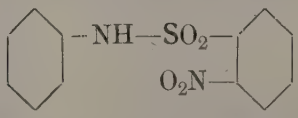
15,4 g Dinitrodiphenyldisulfid ergaben bei der Oxydation mit 40 ccm rauchender Salpetersäure nach der Vorschrift Wohlfahrts[15] 20 g Nitrobenzolsulfosäure, d. s. 98,5 % der Theorie.

Für die Herstellung des o-Nitrobenzolsulfochlorides wurden 20 g bei 120° scharf getrocknete Sulfosäure mit

15. J. pr. Ch. 66, 553.

52 g ($2^1/_2$ Mol) Phosphorpentachlorid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben durch Schütteln innig gemischt, wobei Verflüssigung eintrat. Als die sehr heftige Reaktion nachließ, wurde noch eine Stunde auf 60—65° erwärmt (bei höherer Temperatur tritt sehr leicht Verharzung ein unter Rotfärbung). Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen und die Masse so lange mit einem Pistill gerührt, bis das anfangs ausgeschiedene rötliche Oel zu farblosen oder schwach rosa gefärbten Kristallen erstarrt war. Dann wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 40—45° getrocknet. Die Ausbeute betrug 20,6 g oder 93,2 % der Theorie. Schmelzpunkt 68°.

o-Nitrobenzolsulfanilid.



11 g Nitrobenzolsulfochlorid wurden in kleinen Anteilen unter Schütteln in 14 g (3 Mol) Anilin eingetragen. Dieses erwärmte sich stark und das Gemisch wurde infolge des ausgeschiedenen Kondensationsproduktes zähflüssig. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde mit Wasser und Salzsäure zur Bindung des überschüssigen Anilins versetzt. Das Nitrobenzolsulfanilid schied sich dabei in schwach grau gefärbten Kristallen aus. Die Ausbeute betrug 13,6 g oder 97,8 % der theoretischen. Durch Zusatz überschüssiger Natronlauge zum Filtrat und Durchleiten von Wasserdampf konnte das unverbrauchte Anilin wiedergewonnen werden.

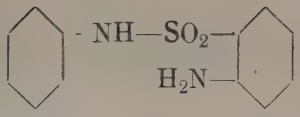
Bei Verwendung von Kalilauge zur Bindung der bei der Reaktion frei werdenden Salzsäure reicht man mit einem Molekül Anilin aus.

Es wurden 4,5 g ($2^1/_2$ Mol) Aetznatron in 40 ccm Wasser gelöst und dazu 4,7 g (1 Mol) Anilin gefügt. Unter Schütteln

wurden darauf 11 g Nitrobenzolsulfochlorid in kleinen Anteilen zugegeben. Das Chlorid verschwand in sehr kurzer Zeit, da das entstandene Nitrobenzolsulfanilid sich in der Natronlauge löste. Sobald der Geruch nach Anilin verschwunden war, wurde aus der klaren, hellbraunen Flüssigkeit das Reaktionsprodukt durch Salzsäure in Form schwach gelb oder rosa gefärbter Kristalle vom Schmelzpunkt 113—115° ausgefällt. Ausbeute 12 g oder 85,6% der Theorie. Es ist unlöslich in Ligroin, etwas löslich in Wasser, leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol und Benzol, spielend leicht in Aceton. Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt es bei 115°.

Analyse:
0,1009 g Subst.: 8,5 ccm N (18,5°, 764 mm).
Für $C_{12}H_{10}N_2O_4S$ (278):
Ber.: N 10,07.
Gef.: N 9,92.

o-Aminobenzolsulfanilid.



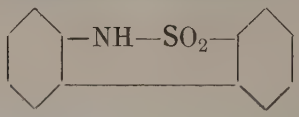
Eine Lösung von 15 g Zinnchlorür in 30 ccm Alkohol wurde in der wiederholt beschriebenen Weise mit 5,6 g Nitrobenzolsulfanilid und 15 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt. Nach beendigter Reaktion wurde der Alkohol abdestilliert. Das beim Versetzen des Rückstandes mit Salzsäure erhaltene salzsauere Aminobenzolsulfanilid, das sich von 196—198° zersetzte, wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und die klare, nahezu farblose Lösung in verdünnte Essigsäure eingegossen. Dadurch fiel das freie Aminobenzolsulfanilid in Form weißer, verfilzter Nädelchen aus, die von 120—122° und nach dem Umkristallisieren aus

einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser bei 122° schmolzen. Die Ausbeute betrug 4,7 g oder 96% der Theorie. Das Amin löst sich etwas in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Benzol, aus dem es mit Ligroin wieder gefällt werden kann, sehr leicht in Alkohol und Aceton.

Analyse:
0,1176 g Subst.: 11,5 ccm N (19,7°, 750 mm).
Für $C_{12}H_{12}N_2O_2S$ (248):
Ber.: N 11,29.
Gef.: N 11,26.

Die Diazotierung der vorstehenden Base erfolgte zweckmäßig unter Zusatz von etwas Eisessig. Bei Verkochung der Diazoniumlösung entstanden neben dem gesuchten Biphenylensulfamin geringe Mengen von o-Oxybenzolsulfanilid, die durch Auskochen mit Wasser von dem Hauptreaktionsprodukt getrennt werden konnten.

Biphenylensulfamin.



5 g Aminobenzolsulfanilid wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und bei 20—25° mit 30 ccm (10 Mol) Salzsäure (spez. Gew. 1,124) versetzt. Dabei trat durch Ausscheidung von etwas salzsauerem Amin eine schwache Trübung auf. Ohne diese zu berücksichtigen, wurde die Flüssigkeit mit einer Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser versetzt, wobei die Temperatur auf 25° gehalten wurde. Beim Zusatz des Nitrits färbte sich die Flüssigkeit intensiv gelb, ohne völlig klar zu werden. Als sich nach einiger Zeit Jodkaliumstärkepapier noch bläute, wurde von der Spur

braunen Niederschlags abfiltriert und die klare Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit trübte sich nach kurzer Zeit, wobei Stickstoffentwicklung auftrat und sich ein rotbraunes Oel ausschied, das beim Reiben alsbald kristallinisch erstarrte. Nach dreiviertel Stunden kuppelte die Flüssigkeit nicht mehr mit β-Naphtollösung. Das nunmehr abfiltrierte Biphenylensulfamin wog 3,5 g, d. s. 76,1 % der Theorie. Es schmolz von 182—192°. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol lag der Schmelzpunkt bei 196°. Die schön ausgebildeten Nadeln waren schwach gefärbt und konnten durch Kochen der Benzollösung mit Tierkohle farblos erhalten werden. Bei längerem Liegen an der Luft in feuchtem Zustand färbten sie sich wieder etwas.

Das Biphenylensulfamin ist etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin, sehr leicht löslich auch in Eisessig. In kaustischen und kohlensaueren Alkalien, sowie in Ammoniak löst es sich mit gelber Farbe unter Bildung der entsprechenden Salze.

Analyse:

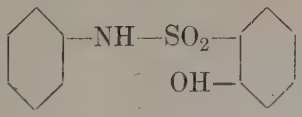
0,1742 g Subst.: 0,3981 g CO_2; 0,0624 g H_2O.
0,1405 g Subst.: 7,4 ccm N (18,5°, 748 mm).
0,1396 g Subst.: 0,1422 g $BaSO_4$.

Für $C_{12}H_9NO_2S$ (231):

Ber.: C 62,34; H 4,06; N 6,06; S 13,86.
Gef.: C 62,33; H 3,90; N 6,07; S 13,99.

Die vom Biphenylensulfamin herrührende Mutterlauge lieferte beim Eindampfen das

o-Oxybenzolsulfanilid



und zwar wurden 0,7 g von dieser Verbindung erhalten.

Sie schmolz zwischen 121 und 124°, nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin lag der Schmelzpunkt des farblosen Produktes bei 123—124°.

Analyse:

0,1317 g Subst.: 6,1 ccm N (19,2°, 774 mm).

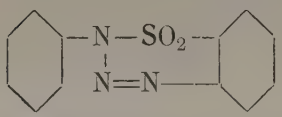
0,1379 g Subst.: 0,2910 g CO_2; 0,0589 g H_2O.

Für $C_{12}H_{11}NO_3S$ (249):

Ber.: C 57,83; H 4,72; N 5,62.

Gef.: C 57,55; H 4,78; N 5,51.

N-Phenyl-1-benzsulfontriazin.



Vorstehende Verbindung bildete sich, wie bereits in der Einleitung auseinandergesetzt, aus der Diazoniumverbindung des Aminobenzolsulfanilids bei Abwesenheit von Mineralsäuren.

2,5 g Aminobenzolsulfanilid wurden in 25 ccm Wasser, das 0,5 g Aetznatron enthielt, aufgelöst. Die mit 0,7 g Natriumnitrit versetzte Flüssigkeit wurde unter Umrühren bei 20—25° zu einem Gemisch von 25 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) (4 Mol) allmählich zugegeben, wobei sich eine geringe Menge eines braunen Niederschlages ausschied. Als nach einiger Zeit die Lösung Jodkaliumstärkepapier noch bläute, wurden zu der auf 150 ccm verdünnten und filtrierten Flüssigkeit 2,4 g ($1^3/_4$ Mol) Natriumacetat zugefügt. Dabei schied sich alsbald ein schneeweißer Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde. Durch Umkristallisieren aus Aether veränderte sich der bei 111° liegende Zersetzungspunkt der Verbindung nicht; das Produkt war also sehr rein. Erhalten wurden 2,5 g oder 96,2% der Theorie.

Analyse:
0,1537 g Subst.: 0,3143 g CO_2; 0,0521 g H_2O.
0,1249 g Subst.: 17,4 ccm N (18,5°, 754 mm).
Für $C_{12}H_9N_3O_2S$ (259):
Ber.: C 55,60; H 3,47; N 16,22.
Gef.: C 55,77; H 3,79; N 16,25.

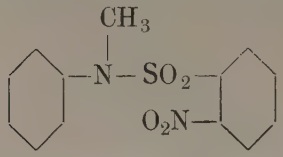
Beim Liegen am Licht färbte sich die Verbindung an der Oberfläche allmählich braun. Sie ist unlöslich in Wasser, ebenso in verdünnter Essigsäure. In Alkohol löst sie sich ziemlich schwer, leicht bei gelindem Erwärmen, leicht auch in Aether und Benzol, äußerst leicht in Aceton. Auf 111° erhitzt, zersetzt sie sich unter Verpuffung. In Salz- oder Schwefelsäure löst sie sich augenblicklich zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die mit β-Naphtollösung unter Bildung des roten Azofarbstoffes reagiert. Auch mit verdünnter Natronlauge tritt allmählich Lösung ein. Fügt man Kupferpaste zu, so entweicht kräftig Stickstoff und man erhält in recht guter Ausbeute Biphenylensulfamin. Das nach dieser Methode gewonnene Produkt ist viel reiner als das durch Verkochen der Diazoniumverbindung des Aminobenzolsulfanilids erhaltene.

Zu einer Lösung von 1,2 g (3 Mol) Aetznatron in 30 ccm Wasser wurden 2,6 g N-Phenyl-1-benzsulfontriazin und darauf 2 g scharf abgepreßte Kupferpaste gefügt. Beim Umschütteln erfolgte stürmische Stickstoffentwicklung, die nach 5—6 Minuten fast vollständig beendigt war. Bei weiterer Zugabe von 1 g Kupferpaste wurde nach einer Stunde keine Reaktion der gelb gefärbten Flüssigkeit mit β-Naphtollösung mehr beobachtet. Daher wurde vom Kupfer abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salz- oder Essigsäure versetzt. Der nahezu farblose Niederschlag schmolz von 188—193° und die aus Benzol erhaltenen Nädelchen bei 196—197°. Die Ausbeute betrug 2,2 g oder 95,7% der Theorie.

Auffallend bei dieser Darstellungsmethode des Bi-

phenylensulfamins war die Tatsache, daß die Bildung von o-Oxybenzolsulfanilid nicht beobachtet werden konnte.

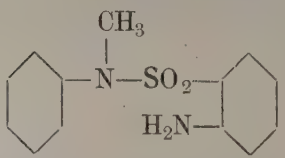
o-Nitrobenzolsulfomethylanilid.



5,6 g Nitrobenzolsulfanilid wurden mit 1,7 g ($1^1/_2$ Mol) Aetzkali in 15 ccm Wasser gelöst und in bekannter Weise mit 3,2 g ($1^1/_4$ Mol) Dimethylsulfat methyliert. Das sehr leicht öligbleibende Reaktionsprodukt wurde durch Aufgießen einiger Tropfen Aether zum Erstarren gebracht. Der Schmelzpunkt der schwach grauen Kristalle lag zwischen 70—73°, nach dem Umlösen aus Alkohol bei 73°. Erhalten wurden 5,6 g oder 96,6% der Theorie. Die Verbindung löst sich etwas in Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht in Alkohol und Benzol, woraus sie mit Ligroin wieder gefällt werden kann, äußerst leicht in Aceton.

Analyse:
0,1579 g Subst.: 13,1 ccm N (19,2°, 751 mm).
Für $C_{13}H_{12}N_2O_4S$ (292):
Ber.: N 9,59.
Gef.: N 9,58.

Aminobenzolsulfomethylanilid.



Es wurden 5,8 g Nitrobenzolsulfomethylanilid und 15 ccm rauchende Salzsäure (spez. Gew. 1,19) abwechselnd

zu einer Lösung von 15 g Zinnchlorür in 40 ccm Alkohol gegeben, nach beendigter Reduktion der Alkohol abdestilliert und der verbliebene Rückstand in überschüssige Natronlauge gegossen. Das Reaktionsprodukt wurde dann ausgeäthert und das nach dem Abdestillieren des Aethers zurückgebliebene Oel durch Abkühlen zum Erstarren gebracht. Die Ausbeute ergab 4,3 g oder 82,7 % der Theorie. Das Produkt schmolz zwischen 60 und 63°, nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser bei 63°. Es löst sich etwas in Wasser, leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Aceton, nicht in Ligroin.

Analyse:

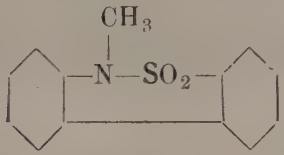
0,1059 g Subst.: 9,5 ccm N (18,5°, 764 mm).

Für $C_{13}H_{14}N_2O_2S$ (262):

Ber.: N 10,69.

Gef.: N 10,56.

Biphenylensulfomethylamin.



Diese Substanz entsteht analog dem Biphenylensulfamin. Es wurden 5,2 g Aminobenzolsulfomethylanidid in 15 ccm Eisessig gelöst, mit 40 ccm (15 Mol) Salzsäure (spez. Gew. 1,124) versetzt und mit einer Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in 14 ccm Wasser diazotiert. Nach dem Abfiltrieren erwärmt man die klare, gelbe Flüssigkeit auf dem Wasserbad. Das ausgeschiedene ölige Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge behandelt, wobei es kristallinisch erstarrte, während geringe Mengen der nebenbei entstandenen Oxyverbindung in Lösung gingen. Es wurden 3,9 g Biphenylensulfomethyl-

amin erhalten oder 79,6 % der berechneten Menge. Der Schmelzpunkt des Produktes lag zwischen 107 und 110°. Es kristallisiert aus Benzol-Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 111/112°. In heißem Wasser löst es sich etwas, leicht in Aether, Alkohol und Benzol, äußerst leicht in Aceton, gar nicht in Ligroin.

Analyse:

0,1421 g Subst.: 7 ccm N (19°, 757 mm).

0,1609 g Subst.: 0,3746 g CO_2; 0,0677 g H_2O.

Für $C_{13}H_{11}NO_2S$ (245):

Ber.: C 63,68; H 4,49; N 5,71.

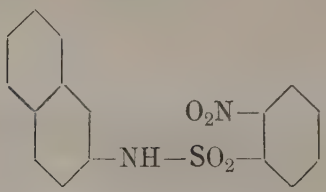
Gef.: C 63,50; H 4,71; N 5,74.

III. TEIL.

Im Folgenden werden die Versuche beschrieben, welche zur Darstellung des Naphtylenphenylensulfamins geführt haben.

Das als Ausgangsmaterial dienende

o-Nitrobenzolsulfo-β-naphtalid



wurde zweckmäßig nach folgender Methode gewonnen:

7,1 g β-Naphtylamin wurden in einem Kolben mit 11,1 g (1 Mol) Nitrobensulfolfochlorid innig gemischt und mit 12 g (3 Mol) Pyridin übergossen. Beim Umschütteln trat unter starker Erwärmung und intensiver Rotfärbung vollständige Lösung ein. Nach einiger Zeit wurde zwei Stunden auf

dem Wasserbad erwärmt und darauf das braunrote Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure versetzt, wobei das anfangs ausgeschiedene Oel zu einem gelbbraunen Kristallkuchen erstarrte, der zerrieben und mit Salzsäure und Wasser gewaschen wurde. Zur Reinigung des Reaktionsproduktes von etwas unverändertem Naphtylamin wurde es in verdünnte Natronlauge eingetragen. Das Nitrobenzolsulfonaphtalid löste sich darin auf und konnte von dem ungelösten Naphtylamin abfiltriert werden. Aus dem gelben, mit Essigsäure versetzten Filtrat schied sich in kurzer Zeit das gewünschte Produkt in Form von schwach gelb gefärbten, verfilzten Nädelchen aus vom Schmelzpunkt 135—137°. Die aus Alkohol gewonnenen, nahezu farblosen Nadeln schmolzen bei 138°. Die Ausbeute betrug 15 g oder 91,5% der Theorie. In Aether löst sich die Verbindung ziemlich schwer, dagegen ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton, gar nicht in Ligroin, etwas in Wasser. Alkalien, auch Ammoniak, lösen Nitrobenzolsulfonaphtalid mit gelber Farbe unter Bildung der entsprechenden, wasserlöslichen Salze.

Analyse:

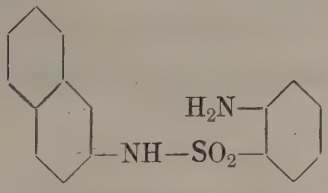
0,1106 g Subst.: 7,8 ccm N (17,9°, 757 mm).

Für $C_{16}H_{12}N_2O_4S$ (328):

Ber.: N 8,54.

Gef.: N 8,24.

Aminobenzolsulfo-β-naphtalid.



Zur Reduktion des Nitrobenzolsulfo-β-naphtalids wurden 8,2 g mit 19 ccm Salzsäure in eine Lösung von 19 g Zinnchlorür in 60 ccm Alkohol in bekannter Weise eingetragen.

Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbliebene weiße Rückstand wurde mit etwas rauchender Salzsäure versetzt, abgesaugt und mit Salzsäure, dann mit Alkohol nach gewaschen. Auf diese Weise wurde ein sehr reines salzsaueres Aminobenzolsulfonaphtalid erhalten, das sich von 191—193° zersetzte. Die Ausbeute betrug 8,1 g oder 97,5 % der Theorie.

Analyse:

0,1312 g Subst.: 9,5 ccm N (19,1°, 744 mm).

Für $C_{16}H_{14}N_2O_2S.HCl$ (334,5):

Ber.: 8,38.

Gef.: 8,28.

Beim Lösen des salzsaueren Amins in verdünnter Natronlauge und Eingießen der klaren, fast farblosen Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure wurde das freie Amin zunächst als harzige Masse erhalten, die durch Reiben alsbald zu farblosen Kristallen erstarrte. 3,3 g Chlorhydrat ergaben 2,9 g Amin, das sind 97 % der Theorie. Die durch Kristallisieren des Produktes aus Benzol-Ligroin erhaltenen farblosen Nädelchen schmolzen bei 113° und lösten sich etwas in Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht in Alkohol und Benzol, noch leichter in Aceton, nicht in Ligroin.

Analyse:

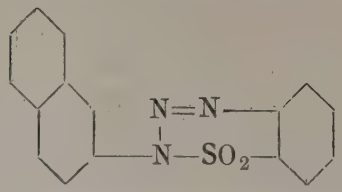
0,1525 g Subst.: 12,2 ccm N (18,5°, 748 mm).

Für $C_{16}H_{14}N_2O_2S$ (298):

Ber.: N 9,39.

Gef.: N 9,22.

N-β-Naphtyl-1-benzsulfontriazin.



Es wurden 3,4 g salzsaueres Aminobenzolsulfonaphtalid

in 10 ccm Eisessig gelöst und noch warm mit 8 ccm (6 Mol) Salzsäure (spez. Gew. 1,124) versetzt. Darauf wurde noch mit 30 ccm Wasser verdünnt. Ohne Rücksicht auf die geringen Mengen ausgeschiedenen salzsaueren Amins, wurde eine Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser bei 20—25° zugefügt. Nach halbstündigem Schütteln hatte sich nahezu alles zu einer gelbbraunen Flüssigkeit gelöst. Nach dem Abfiltrieren wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 8,2 g (6 Mol) Natriumacetat versetzt, wodurch ein weißer Niederschlag ausfiel, der sich leicht rosa färbte. Es wurden 2,9 g erhalten, das sind 93,5% der Theorie. Die Verbindung zersetzt sich unter Stickstoffentwicklung bei 107/108°, ohne sichtbare Veränderungen vorher zu erleiden, und löst sich schwer in Aether, ziemlich leicht bei gelindem Erwärmen in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton, gar nicht in Wasser. Durch Alkalien wird das N-β-Naphtyl-1-benzsulfontriazin ungleich langsamer zersetzt als die entsprechende Phenylverbindung.

Analyse:

0,1467 g Subst.: 0,3336 g CO_2; 0,0495 g H_2O.

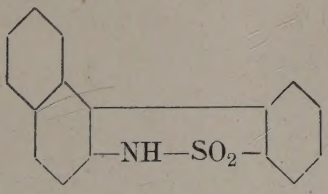
0,1022 g Subst.: 11,9 ccm N (20°, 753 mm).

Für $C_{16}H_{11}N_3O_2S$ (309):

Ber.: C 62,14; H 3,56; N 13,59.

Gef.: C 62,02; H 3,78; N 13,44.

Naphtylenphenylensulfamin.



In 25 ccm Wasser wurden 1,5 g N-Naphtyl-1-benzsulfontriazin suspendiert. Nachdem 0,6 g (3 Mol) Aetznatron, in

etwas Wasser gelöst, zugegeben waren, wurde mit 3 g scharf abgepreßter Kupferpaste versetzt und umgeschüttelt, wobei mäßige Stickstoffentwicklung eintrat. Die Zersetzung erfolgte ziemlich langsam und war erst nach 15—18 Stunden beendigt. Hierauf wurde vom Kupfer abfiltriert und das auf 60 ccm verdünnte gelbe Filtrat mit Essigsäure versetzt. Das dabei sich ausscheidende schwach rosa gefärbte Rohprodukt schmolz unscharf zwischen 240 und 250° und wog 1,35 g, das sind 96,4 % der Theorie. Nach dem Kochen mit Benzol und Tierkohle schmolz die Verbindung bei 253/254°. An der Luft färbt sie sich in feuchtem Zustand äußerst leicht. In siedendem Wasser löst sie sich spurenweise, sehr leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol, spielend in Aceton. Auch in Alkalien und Ammoniak löst sie sich mit gelber Farbe. Diese Lösungen fluorescieren blau im auffallenden Licht, sofern sie nicht zu konzentriert sind.

Analyse:

0,1537 g Subst.: 0,3839 g CO_2; 0,0587 g H_2O.
0,1001 g Subst.: 4,2 ccm N (18,5°, 764 mm).
0,1363 g Subst.: 0,1109 g $BaSO_4$.

Für $C_{16}H_{11}NO_2S$ (281):

Ber.: C 68,32; H 3,92; N 4,98; S 11,39.
Gef.: C 68,12; H 4,27; N 4,94; S 11,17.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Oktober 1908 bis März 1910 an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin im Technisch-chemischen Institut des Herrn Geheimrats Prof. Dr. N. Witt ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Fritz Ullmann danke ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Unterstützung, die er mir jederzeit bei der Ausführung zuteil werden ließ.

Lebenslauf.

Ich, Christian Groß, wurde am 29. Juni 1884 als Sohn des Appreturanstaltsbesitzers Otto Groß zu Hof i. Bayern geboren und bin evang.-luther. Konfession. Nach dem Besuch des humanistischen Gymnasiums meiner Heimat widmete ich mich seit Oktober 1904 dem Studium der Chemie an den Technischen Hochschulen in München und Berlin sowie an der Universität Berlin.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 28. Juli 1910.